

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-270568

(43)Date of publication of application : 20.09.2002

---

|             |                            |
|-------------|----------------------------|
| (51)Int.Cl. | H01L 21/304<br>H01L 21/308 |
|-------------|----------------------------|

---

(21)Application number : 2001-068360

(71)Applicant : MIMASU SEMICONDUCTOR INDUSTRY  
CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.2001

(72)Inventor : MARUYAMA FUMIAKI  
MARUYAMA TAKAYUKI  
MATSUOKA TAKASHI

---

**(54) METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR WAFER AND METAL MONITORING DEVICE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an efficient and reliable method of manufacturing a semiconductor wafer without metal contamination, by which, when a semiconductor wafer surface is etched or cleaned, the metal concentration of the wafer surface to be manufactured is not directly analyzed, but an analytical value is indirectly and instantly obtained and regulated to make the value below a predetermined value, and to provide a device for monitoring the same.

**SOLUTION:** In a method of manufacturing a semiconductor wafer, the metal concentration of the wafer surface to be manufactured is regulated by regulating the metal concentration in a liquid directly brought into contact with the wafer so that the value is below a predetermined value in a process of manufacturing a semiconductor wafer, and a metal monitoring device used for this method.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-270568  
(P2002-270568A)

(43) 公開日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

|                           |       |                |                   |
|---------------------------|-------|----------------|-------------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テ-マ-ト* (参考)       |
| H 0 1 L 21/304            | 6 4 8 | H 0 1 L 21/304 | 6 4 8 G 5 F 0 4 3 |
| 21/308                    |       | 21/308         | G                 |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-68360 (P2001-68360)

(22) 出願日 平成13年3月12日 (2001.3.12)

(71) 出願人 390004581

三益半導体工業株式会社

群馬県群馬郡群馬町足門762番地

(72) 発明者 丸山 文明

群馬県群馬郡群馬町保渡田2174番地 1 三

益半導体工業株式会社内

(72) 発明者 丸山 隆之

群馬県群馬郡群馬町保渡田2174番地 1 三

益半導体工業株式会社内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体ウエーハの製造方法および金属モニタリング装置

(57) 【要約】

【課題】 半導体ウエーハ表面をエッチングや洗浄する場合に、製造されるウエーハ表面の金属濃度を直接分析することなく、間接的に即時に分析値を得て、それを所定値以下に管理することにより効率的で確実な金属汚染の無い半導体ウエーハの製造方法とこれをモニタリングする装置を提供する。

【解決手段】 半導体ウエーハの製造工程において、ウエーハに直接接触する液体中の金属濃度を所定値以下に管理することによって、製造されるウエーハ表面の金属濃度を管理することを特徴とする半導体ウエーハの製造方法およびこれに用いる金属モニタリング装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ウエーハの製造工程において、ウエーハに直接接触する液体中の金属濃度を所定値以下に管理することによって、製造されるウエーハ表面の金属濃度を管理することを特徴とする半導体ウエーハの製造方法。

【請求項2】 前記液体中の金属濃度を製造工程中所定値以下に連続して管理することを特徴とする請求項1に記載した半導体ウエーハの製造方法。

【請求項3】 前記濃度が管理される金属が、銅または鉄であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載した半導体ウエーハの製造方法。

【請求項4】 前記液体中の金属濃度を、フローインジェクション分光法で測定することを特徴とする請求項3に記載した半導体ウエーハの製造方法。

【請求項5】 前記管理する金属を銅とした場合は、液体中の銅濃度を $1\mu\text{g/L}$ 以下に管理することを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載した半導体ウエーハの製造方法。

【請求項6】 前記金属濃度を所定値以下に管理する製造工程が、スライシング工程、面取り工程、研削工程、ラッピング工程、エッチング工程、洗浄工程、リンス工程および鏡面研磨工程の内、少なくとも1工程であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載した半導体ウエーハの製造方法。

【請求項7】 前記ウエーハに直接接触する液体が研削スラリー、研磨スラリー、エッチング液、洗浄液および純水の内、少なくとも1つであることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載した半導体ウエーハの製造方法。

【請求項8】 前記洗浄液またはエッチング液が、硫酸一過酸化水素液、塩酸一過酸化水素液、アンモニア一過酸化水素液、フッ酸一過酸化水素液、フッ酸水溶液、アルカリエッチング液または酸エッチング液であることを特徴とする請求項7に記載した半導体ウエーハの製造方法。

【請求項9】 半導体ウエーハの製造装置に付属せ、金属濃度を管理する金属モニタリング装置であって、少なくとも半導体ウエーハ製造装置のウエーハと直接接触する液体を貯留する槽に接続され、該液体中の金属濃度をウエーハ製造中に連続的に分析する金属分析器と、該分析値を連続的に記録する装置からなり、前記液体中金属濃度を所定値以下に管理するものであることを特徴とする金属モニタリング装置。

【請求項10】 前記液体中の銅または鉄の濃度を連続的に分析する金属分析器が、フローインジェクション分光器であることを特徴とする請求項9に記載した半導体ウエーハの金属モニタリング装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体ウエーハの製造工程において、製造されるウエーハ表面上の金属汚染濃度、特に銅汚染濃度を管理する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体鏡面ウエーハの製造工程は、通常、シリコン等の単結晶棒をスライスし、得られた半導体ウエーハに面取り、ラッピング、酸エッチング、アルカリエッチング、鏡面研磨および洗浄等をする工程から構成されている。これらの工程は目的により、その一部の工程が入れ替えられたり、複数回繰り返されたりあるいは熱処理、研削等他の工程が付加、置換されたりして、種々の工程が行われる。

【0003】 ところで、例えば銅、鉄等は、シリコンウエーハ表面に付着すると、バルク内部まで拡散浸透して、デバイス特性を著しく劣化させる元素として知られている。このような銅、鉄等の金属による汚染濃度を分析管理する方法として、従来は、最終洗浄後のウエーハを数枚抜き取り、ウエーハ表面の金属濃度を分析して、ある大きさのロットの品質を保証していた。Cu、Fe以外では、例えば、Ni、Cr、Zn、Al、Sn等の金属元素が管理されていた。

【0004】 ウエーハ表面の金属濃度の分析は、例えば酸一過酸化水素液にてウエーハ表面を液滴走査し、その回収液を原子吸光分光法等で分析する方法が一般的である。この方法は当然ながら製造工程中におけるその場の分析ではなく、製造工程とは別のオフラインの分析工程による評価であり、このため特別な作業工程が必要となる。従って、分析結果も即時に判明せず、仮にウエーハ表面に一定水準以上の金属が検出され、いわゆる工程中における金属汚染が確認された時には、すでに不良ウエーハが大量に発生してしまっていることになり、工程管理のためには適切な分析方法とはいえない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたもので、半導体ウエーハ表面上の金属汚染、すなわち、半導体デバイスの製造上好ましくない量の金属元素がウエーハ表面に付着することを防止し、金属汚染のない半導体ウエーハを製造するために、製造工程終了後にウエーハ表面上の金属濃度を分析する方法によらず、製造されるウエーハ表面の金属濃度を管理することができる効率的で確実な金属汚染の無い半導体ウエーハの製造方法と製造装置を提供することを主たる目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明に関わる半導体ウエーハの製造方法は、半導体ウエーハの製造工程において、ウエーハに直接接触する液体中の金属濃度を所定値以下に管理することによって、製造されるウエーハ表面の金属濃度を管理すること

を特徴としている（請求項1）。

【0007】このような方法で金属濃度を管理すれば、特別な評価フローは必要なく、各製造工程を直接的に管理することができる。また、たとえその製造工程に投入されるウエーハ表面の金属濃度が所定値以上で汚染されていた状態であっても、ウエーハ表面に付着した金属は、所定値以下の金属濃度に管理された液体中に移動して所定値以下に低減される。また、液体中の金属濃度の異常を検知した場合には、即時にフィードバックして、例えば製造工程を止めることにより金属汚染のない清浄なウエーハを確実に製造することができる。

【0008】この場合、液体中の金属濃度を製造工程中所定値以下に連続して管理することが好ましい（請求項2）。このように直接的にモニターすることによって連続して管理すれば、例えば液体中の金属濃度が所定値以上になったときには、液体の交換あるいは金属を分離除去する等の適切な処置を行うことによって、液体中の金属濃度を所定値以下に戻すことができるので、金属汚染された不良ウエーハの発生を確実に防止することができる。また、このような金属濃度制御のためのシステムを構築し、モニターの金属濃度測定値から液中濃度を所定値以下にフィードバック制御することが好ましい。

【0009】さらにこの場合、濃度が管理される金属が、銅または鉄であれば特に有効であり（請求項3）、ウエーハに直接接触する液体中の銅または鉄の濃度を所定値以下に管理することによって、製造されるウエーハ表面の銅または鉄の濃度を管理することができる。

【0010】そしてこの場合、液体中の金属濃度を、フローインジェクション分光法で測定することが好ましい（請求項4）。この方式によれば、従来のオフラインにおける原子吸光法、ICP発光法等による分析と異なり、極めて短時間に直接液体中の金属濃度、特に銅または鉄の濃度を分析することができ、さらに連続分析するのに都合がよく、液体中の銅または鉄の濃度管理を効果的に行うことができる。

【0011】加えて、管理する金属を銅とした場合は、液体中の銅濃度を $1\mu\text{g/L}$ 以下に管理することが好ましい（請求項5）。このように、管理する金属を銅とした場合には、例えば液体中の銅濃度をフローインジェクション分光法により分析すれば、 $0.1\mu\text{g/L}$ 以下の低濃度まで測定できるので、この測定下限値で銅濃度を管理すれば、製造されるウエーハの表面銅濃度を高精度に管理することができる。

【0012】次に、本発明に関わる半導体ウエーハの製造方法は、金属濃度を所定値以下に管理する製造工程が、スライシング工程、面取り工程、研削工程、ラッピング工程、エッチング工程、洗浄工程、リンス工程および鏡面研磨工程の内、少なくとも1工程であることが好ましい（請求項6）。すなわち、本発明の製造方法が適用される金属濃度を所定値以下に管理する製造工程は、

上記したようにウエーハに直接接触する液体を扱うスライシング工程、面取り工程、研削工程、ラッピング工程、エッチング工程、洗浄工程、リンス工程および鏡面研磨工程の内、少なくとも1工程であることが好ましく、それにより、金属汚染のない清浄なシリコンウエーハを製造することができる。特に製造工程の最終洗浄工程に適用することによって、ウエーハの間接的な品質保証を行うこともできる。

【0013】この場合、ウエーハに直接接触する液体が、研削スラリー、研磨スラリー、エッチング液、洗浄液および純水の内、少なくとも1つであることが好ましい（請求項7）。このように上記各工程で使用される液体に適合すれば、その液体の金属濃度は所定値以下に管理されているので、その工程で金属汚染は除去されると共に、確実に金属汚染のない半導体ウエーハを製造することができる。

【0014】そしてこの場合、洗浄液またはエッチング液が、硫酸-過酸化水素液、塩酸-過酸化水素液、アンモニア-過酸化水素液、フッ酸-過酸化水素液、フッ酸水溶液、アルカリエッチング液または酸エッチング液であることが好ましい（請求項8）。このように上記工程における洗浄液またはエッチング液は、半導体ウエーハの製造工程において頻繁に用いられ、このような洗浄液またはエッチング液中の金属濃度を所定値以下に管理することによって、製造されるウエーハの表面金属濃度を所定値以下にすることができる。

【0015】次に本発明に関わる半導体ウエーハの金属モニタリング装置は、半導体ウエーハの製造装置に付属させ、金属濃度を管理する金属モニタリング装置であって、少なくとも半導体ウエーハ製造装置のウエーハと直接接触する液体を貯留する槽に接続され、該液体中の金属濃度をウエーハ製造中に連続的に分析する金属分析器と、該分析値を連続的に記録する装置からなり、前記液体中金属濃度を所定値以下に管理するものであることを特徴としている（請求項9）。このように構成した金属モニタリング装置によれば、例えば被処理ウエーハと直接接触する液体を貯留する槽から常時少量の液体をポンプで抜き出し、金属分析器で金属濃度を分析し、該分析値を連続的に記録し、液体中金属濃度を所定値以下に管理することができるので、被処理ウエーハ表面の金属濃度を直接分析しなくても、管理された液体中金属濃度からウエーハ表面の金属濃度を高精度で推定することができる。

【0016】この場合、液体中の銅または鉄の濃度を連続的に分析する金属分析器が、フローインジェクション分光器であることが好ましい（請求項10）。例えば金属として銅または鉄についてのみモニタリングしたい場合、このフローインジェクション分光器は、銅または鉄の定量分析器であって、40サンプル以上/1時間の頻度で連続的に高精度で分析できるとともに、分析コスト

も低いので、銅または鉄の濃度をモニタリングするのに適している。

【0017】以下、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者らは、半導体ウエーハの製造に際し、シリコンウエーハ表面上の金属汚染を除去するため、あるいはシリコンウエーハを金属汚染させないためには、ウエーハに直接接触する液体中の金属濃度を所定値以下に管理することが極めて有効であることを知見し、諸条件を精査して本発明を完成させたものである。

【0018】まず、故意に銅で汚染したシリコンウエーハ表面の銅濃度と銅を除去する洗浄液中の銅濃度との関係を、下記のような試験1を行って求めた。(試験1)銅で表面を故意に所定濃度まで汚染したシリコンウエーハをSC-1液あるいはSC-2液を満たした洗浄槽に浸漬し液温75℃で3分間洗浄した後、引上げて純水でリンスし、乾燥してウエーハ表面の銅濃度を分析した。そしてウエーハの引上げと同時に洗浄液を少量採取し、液中銅濃度を分析した。1枚目の引上げ後直ちに2枚目の銅汚染ウエーハを同一の洗浄槽に浸漬した後、前記条件下で洗浄し、引上げてリンス、乾燥して表面の銅濃度を分析するとともにウエーハの引上げと同時に洗浄液を少量採取し、液中銅濃度を分析した。このような操作を複数枚のウエーハを用いて順次洗浄と分析を繰り返し行い、ウエーハ表面から溶解した銅で液中銅濃度が増加する状態を求めた。

【0019】試験1の条件の詳細は次の通りである。  
半導体ウエーハ：銅故意汚染親水性処理シリコンウエーハ、直径200mm(8インチ)、  
親水性処理：清浄ウエーハを塩酸-過酸化水素液(以下、SC-2液ということがある)で洗浄し、自然酸化膜をつける。初期表面銅濃度； $2.30 \times 10^8 \text{ atoms/cm}^2$  (検出限界) 以下、  
故意汚染；銅標準原液をマイクロピペットにてウエーハ上の数箇所滴下後、自然乾燥する、汚染後のウエーハ表面銅濃度； $1.34 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$  (低濃度)、 $1.97 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$  (高濃度)の2水準とし、それぞれ3枚続けて洗浄した。

【0020】洗浄装置：洗浄槽、洗浄液量；25000cm<sup>3</sup>、  
洗浄液：SC-1液およびSC-2液の2水準、  
SC-1液；アンモニア(30%)：過酸化水素(30%)：水=1：1：8、液温；75℃、液中銅濃度； $0.02 \mu\text{g/L}$  (検出限界) 以下、  
SC-2液；HCl(35%)：過酸化水素(30%)：水=1：1：200、液温；75℃、液中銅濃度； $0.02 \mu\text{g/L}$  (検出限界) 以下、  
試験フロー：SC-1またはSC-2液中洗浄(タクト；3分間)→純水リンス→純水リンス→自然乾燥。  
評価：洗浄後のウエーハ；洗浄後から6時間以内にウエ

ーハ表面の銅濃度( $\text{atoms/cm}^2$ )をVPD-AAS法(気相-原子吸光分光法)にて分析、洗浄液；汚染ウエーハを洗浄する度に洗浄後の液中の銅濃度( $\mu\text{g/L}$ )をAAS法(原子吸光分光法)にて分析する。

【0021】試験の結果を図1(a)、(b)および図2(a)、(b)に示す。図1(a)からSC-1液中の銅濃度( $\mu\text{g/L}$ )は、投入したウエーハ(銅故意汚染レベル： $1.34 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ )毎に増加していることが判る。また、図1(b)からSC-1液中の銅濃度もまた投入したウエーハ(銅故意汚染レベル： $1.97 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ )毎に増加していることが判る。

【0022】さらに、図2(a)からSC-2液中の銅濃度( $\mu\text{g/L}$ )も、投入したウエーハ(銅故意汚染レベル： $1.34 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ )毎に増加していることが判る。また、図2(b)からSC-2液中の銅濃度もまた投入したウエーハ(銅故意汚染レベル： $1.97 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ )毎に増加していることが判る。

【0023】試験1は銅で故意に汚染したウエーハが洗浄液中で洗浄され、洗浄枚数が増えるに従って液中金属濃度が増えて行くことを示しており、液中銅汚染がウエーハ表面から起こる可能性を示している。

【0024】次に、試験2として、試験1とは逆に、清浄なシリコンウエーハを銅で汚染された洗浄液中で洗浄した場合について、試験1と同様に洗浄後のウエーハと洗浄液中の銅濃度との関係を調べた。

(試験2)銅汚染のない清浄なシリコンウエーハを、銅で故意に所定濃度まで汚染したSC-1液あるいはSC-2液を満たした洗浄槽に浸漬し、液温75℃で3分間洗浄した後、引上げて純水でリンスし、乾燥してウエーハ表面の銅濃度を分析した。そしてウエーハの引上げと同時に洗浄液を少量採取し、液中銅濃度を分析した。1枚目の引上げ後直ちに2枚目の清浄なウエーハを前記条件下で洗浄し、引上げてリンス、乾燥して表面の銅濃度を分析するとともにウエーハの引上げと同時に洗浄液を少量採取し、液中銅濃度を分析した。このように次々と洗浄と分析を繰り返し、液中銅濃度の変動に伴って変動する洗浄後のウエーハ表面の銅濃度を求めた。

【0025】試験2の条件の詳細は次の通りである。  
半導体ウエーハ：清浄親水性シリコンウエーハ、直径200mm(8インチ)、清浄親水性処理；清浄ウエーハをSC-1液、及びSC-2液(塩酸-過酸化水素液)で洗浄し、自然酸化膜をつける。ウエーハ清浄度(ウエーハ表面銅濃度)； $2.30 \times 10^8 \text{ atoms/cm}^2$  (検出限界) 以下、

【0026】洗浄装置：浸漬洗浄槽、洗浄液量；25000cm<sup>3</sup>、  
銅故意汚染洗浄液：SC-1液およびSC-2液の2水準、

SC-1液;アンモニア(30%):過酸化水素(30%):水=1:1:8、銅故意汚染濃度;0.645  $\mu\text{g/L}$ (低濃度)、32.5  $\mu\text{g/L}$ (高濃度)の2水準、液温;75℃、

SC-2液;HCl(35%):過酸化水素(30%):水=1:1:200、銅故意汚染濃度;0.688  $\mu\text{g/L}$ (低濃度)、33.5  $\mu\text{g/L}$ (高濃度)の2水準、液温;75℃、

試験フロー:SC-1またはSC-2銅故意汚染洗浄液中で洗浄(1バッチ;20枚、タクト;3分間)→純水リンス→純水リンス→自然乾燥、を低濃度汚染液中、高濃度汚染液中でそれぞれ5バッチ処理する、

評価:ウエーハ;表面銅濃度をVPD-AAS法にて分析、洗浄液;液中銅濃度をAAS法にて分析、

【0027】試験2の結果を図3(a)、(b)に示す。図3(a)からSC-1銅故意汚染洗浄液中の銅濃度( $\mu\text{g/L}$ )とこの液で洗浄したウエーハ表面上の銅濃度(atoms/cm<sup>2</sup>)の間には直線性の良好な相関関係が存在していることが判る。また、図3(b)からSC-2銅故意汚染洗浄液中の銅濃度とウエーハ表面の銅濃度の間にも両対数グラフながら直線性の良好な相関関係が存在していることが判る。試験2は清浄ウエーハ表面が銅汚染洗浄液中で洗浄され汚染されることを示している。さらに、清浄なウエーハに銅が付着することによって、溶液中の銅濃度は減少するが、極めて微量であり初期濃度との差は検出されない。

【0028】従って、洗浄液中の銅濃度を分析すればウエーハ表面上銅濃度を推定することができる。例えばウエーハ表面の銅濃度の規格値1.0×10<sup>10</sup> atoms/cm<sup>2</sup>以下に対応する洗浄液中の銅濃度は、検出下限以下の値に対しては検出限界値を入力して算出した結果、SC-1液では4.4  $\mu\text{g/L}$ 、SC-2液では830  $\mu\text{g/L}$ であるから、各洗浄液中の銅濃度をこれらの値以下に管理して洗浄すればウエーハ表面の銅の規格値を満足するウエーハを得ることができる。また、より好ましくは、SC-1液を0.26  $\mu\text{g/L}$ 、SC-2液を1.0  $\mu\text{g/L}$ 以下に管理することにより、ウエーハ表面の銅濃度を1.0×10<sup>9</sup> atoms/cm<sup>2</sup>以下にすることができる。

【0029】以上試験1と試験2の結果から明らかなように、半導体ウエーハの製造工程において、ウエーハに直接接触する液体中の銅濃度を所定値以下に管理することによって、製造されるウエーハ表面の銅濃度を管理することができる。例えば、洗浄を継続することによって徐々に液中の濃度が上昇した場合には、洗浄液の交換等をして、液中の銅濃度を管理値以下になるようにすればよい。尚、上記試験1、2とは別に行った自然酸化膜の無い疎水性のシリコンウエーハに対する試験でもほぼ同様な結果を得ている。

【0030】テストの結果は、図3に示したようにウエー

ハ表面の銅濃度と液体中の銅濃度との間には良好な直線的相関関係が存在するが、その絶対値は必ずしも一致するものではない。例えば、ウエーハ表面の銅の規格値1.0×10<sup>10</sup> atoms/cm<sup>2</sup>以下に対応する洗浄液中の銅濃度は、SC-1液では4.4  $\mu\text{g/L}$ 以下、SC-2液では830  $\mu\text{g/L}$ 以下に各洗浄液中の銅濃度を管理して洗浄すればウエーハ表面の銅の規格値を満足するウエーハを得ることができる。

【0031】そして上記半導体ウエーハの製造方法においては、液体中の金属濃度を製造工程中所定値以下に連続して管理することが好ましい。このように連続して管理すれば、例えば液体中の金属濃度が上昇して所定値以上になったとしても、その値を直ちにフィードバックして、新液の供給あるいは金属を分離除去する等の適切な処置を行うことによって、液体中の金属濃度を所定値以下に抑えることができるので、所定値以上のウエーハ表面金属濃度を有する不良ウエーハの発生を防止することができる。

【0032】この場合、そして液体中の金属濃度は、原子吸光法、ICP発光法、フローインジェクション分光法等で測定することができる。中でもフローインジェクション分光法が好ましい。この方式は、従来のオフラインにおける分析と異なり、極めて短時間に直接液体中の銅または鉄の濃度を分析することができるので、リアルタイムで液中の銅または鉄の濃度を管理できるとともに、分析コストも低廉であるという利点がある。また、銅または鉄以外のNi、Cr、Zn、Al、Sn等の金属元素については、従来のオフラインによる断続的な分析法であった原子吸光法、ICP発光法等も、オートサンプラーと組み合わせることにより、インライン化が可能となり多元素の連続分析をするようにしてもよい。

【0033】次に、本発明の半導体ウエーハの製造方法が適用される工程は、金属濃度を所定値以下に管理する製造工程であって、液体を扱うスライシング工程、面取り工程、研削工程、ラッピング工程、エッチング工程、洗浄工程、リンス工程および鏡面研磨工程の内、少なくとも1工程であることが好ましく、そうすることにより、金属汚染のない清浄な半導体ウエーハを製造することができる。また、シリコンウエーハを水中で保管する場合に、保管用純水の金属濃度を管理するのに本発明を適用することができる。

【0034】この場合、具体的には液体が研削スラリー、研磨スラリー、エッチング液、洗浄液および純水の内、少なくとも1種であるものとすることができる。このように上記各工程で使用されるウエーハに直接接触する液体に適用すれば、その液体中の金属濃度は所定値以下に管理されているので、その工程での金属汚染は除去されると共に、該工程以後の工程の金属汚染も排除され、清浄なシリコンウエーハを得ることができる。特に、ウエーハの品質保証の点からは、出来るだけ最終工程で本発明

を適用するのが良いし、不良ウエーハの製造を防止するとの点からは、出来るだけ最初の方の工程から本発明を適用するのが良い。もちろん全工程で適用すればより確実である。

【0035】そしてこの場合、洗浄液またはエッチング液は、アルカリ系洗浄液または酸系洗浄液のいずれにも適用できるが、中でも硫酸－過酸化水素液、塩酸－過酸化水素液、アンモニア－過酸化水素液、フッ酸－過酸化水素液、フッ酸水溶液、アルカリエッチング液または酸エッチング液であることが好ましい。このように上記工程における洗浄液またはエッチング液は、半導体製造工程で慣用されており、本発明により洗浄液またはエッチング液中の金属濃度を所定値以下に管理すれば、製造されるウエーハの表面金属濃度を確実に低い値に維持管理することができる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を添付した図面に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、図4は本発明の半導体ウエーハの装置の一例として半導体ウエーハの製造装置に付属し銅濃度を管理する金属モニタリング装置を説明する概要図である。

【0037】図4に示すように、本発明の金属モニタリング装置1は、少なくとも半導体ウエーハ製造装置のウエーハと直接接触する液体を貯留する貯留槽10に接続され、該液体中の金属濃度をウエーハ製造中に連続的に分析する金属分析器2と、該分析値を連続的に記録、表示する記録装置3からなり、液体中の金属濃度を所定値以下に管理するものである。

【0038】そして、本発明では、金属分析器2としてフローインジェクション分光器を使用している。この金属分析器2は、サンプル供給ポンプ4とキャリア供給ポンプ5と試薬供給ポンプ6とコイル型反応器7と分光光度計8から構成され、例えば金属が銅の場合は、過酸化水素とピリジン（銅の触媒作用活性化剤）の存在下、MBTH（3－メチル－2－ベンゾチアゾリノンヒドラゾン塩酸塩）とDAOS（N－エチル－N－（2－ヒドロキシ－3－スルホプロピル）－3，5－ジメトキシアニリン）との銅（2価）の触媒作用による酸化カップリング反応（60℃）により赤色化合物（吸収極大波長；525nm）が瞬時に生成することを利用した銅の定量分析器であって、40サンプル以上／1時間の頻度で連続的に高精度で分析することができる。

【0039】次に、この金属モニタリング装置1が接続される被処理ウエーハと直接接触する液体を貯留する貯留槽の例を挙げて本発明を説明する。図4に示した貯留槽10は、ウエーハを洗浄液で洗浄する槽であって、オーバーフロー受け樋12付きの浸漬洗浄槽11を中心に、薬液供給装置13と循環ポンプ14と金属分離器15を配置して構成されている。

【0040】前記金属分離器15を例えば金属イオンを吸着固定するキレート樹脂を充填した槽とすれば、オーバーフロー中の金属イオンは吸着分離され、金属を分離したSC-1液は浸漬洗浄槽11に戻されて循環する。そして金属を分離したSC-1液はその反応性が劣化しているためその一部を連続的に系外に排出し、その排出量に見合う量を連続的に供給して、金属モニタリング装置によって槽内の金属イオン濃度を再汚染が起こらない平衡値を保持するようにすれば、金属が除去されたウエーハWが金属イオンによって再汚染されたり、次の洗浄ウエーハが汚染される可能性は殆どなくなると共に、所定の金属洗浄能力を保持することができる。

【0041】すなわち、ウエーハ洗浄中に金属モニタリング装置1において、サンプル供給ポンプ4から送られてくる試料液を金属分析器2で連続的に分析し、記録装置3で記録、表示して液体中の金属濃度を所定値以下になるように管理している。例えば、金属濃度が所定値を越えた場合には、分析値が入力された制御装置（判定装置）9が警報音を発したり、制御ライン18により、排液バルブを開いて廃洗浄液を排出し、制御ライン17により新洗浄液を薬液供給装置13から補給して完全に新液に交換することができる。また、制御ライン17、18により新SC-1液の供給量を増やし、増加分を排出して金属濃度を希釈し、反応性を劣化させないで金属濃度を所定値以下に管理することもできる。

【0042】尚、本発明の金属モニタリング装置が接続されるウエーハと直接接触する液体の貯留槽としては、上記浸漬洗浄槽に限られるものではなく、エッチング槽や循環使用される研磨スラリー等の貯留槽等に適用してもよいことは言うまでもない。

【0043】

【実施例】以下、本発明の実施例と比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例）図4の装置を用い、浸漬洗浄槽（25000cm<sup>3</sup>）において、銅汚染の無いSC-1液（アンモニア（30%）：過酸化水素（30%）：水＝1：1：8、液温；75±5℃、液中銅濃度；0.02μg/L（検出限界）以下）を薬液供給装置から浸漬洗浄槽に供給し、該槽内に浸漬されている故意に銅汚染されたシリコンウエーハ（直径200mm（8インチ）、表面銅濃度；平均5×10<sup>13</sup>atoms/cm<sup>2</sup>）の表面に付着している銅、その他の汚染物質をウエーハから除去した。

【0044】すなわち、ウエーハ洗浄中に、金属モニタリング装置において、サンプル供給ポンプから送られてくる試料液を金属分析器で40サンプル/Hrの頻度で連続的に分析し、記録装置で記録して液体中の銅濃度を所定値以下になるように管理した。

【0045】試験フロー：SC-1液中洗浄（1パッ

チ; 1枚、タクト; 3分間) → 純水リンス → 純水リンス → 自然乾燥、を 20 バッチ処理する、

目標値: 洗浄後の洗浄ウエーハの表面銅濃度:  $1.0 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$  以下、SC-1 液中の銅濃度 (管理値):  $0.1 \mu\text{g/L}$  以下、

評価: ウエーハ; 表面の銅濃度 ( $\text{atoms/cm}^2$ ) を VP-AAS 法 (気相-原子吸光分光法) にて分析、

洗浄液; 浸漬洗浄槽内の銅濃度 ( $\mu\text{g/L}$ ) をフローインジェクション分光法にて分析、

【0046】その結果、洗浄液中の銅濃度を平均  $0.1 \mu\text{g/L}$  以下に管理することができ、洗浄、リンス、乾燥したウエーハの表面銅濃度は平均  $1.3 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$  まで低減することができ、規格値 ( $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ ) を満足することができた。

【0047】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0048】例えば、上記実施形態においては、直径 8 インチのシリコンウエーハを洗浄する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径 4 ~ 16 インチあるいはそれ以上のシリコンウエーハにも適用できる。

【0049】また、上記説明では半導体シリコンウエーハを洗浄して金属を除去する場合について述べてきたが、本発明は GaAs, GaP 等の化合物半導体ウエーハについて実施してもほぼ同一の効果を得ることができる。

#### 【0050】

【発明の効果】以上、詳細に述べたように、本発明の半導体ウエーハの製造方法によれば、ウエーハの製造工程において、ウエーハに直接接触する液体中の金属濃度を所定値以下に管理することによって、製造されるウエーハ表面の金属濃度を管理することができる。従って、例えば半導体ウエーハ表面の金属汚染を洗浄により除去する場合に、製造されるウエーハ表面の金属濃度を直接分析することなく、洗浄液中の金属濃度を間接的に即時に連続的に得ることができるので、これをフィードバック

して洗浄液中の金属濃度を所定値以下に管理すれば、効率的で確実に金属汚染の無い半導体ウエーハを製造することができる。また、製造されたウエーハ表面の金属濃度が確定するまでのタイムラグが殆どなくなるので、金属汚染不良ウエーハを間違えて多量に製造する危険性を回避することができる。さらに、工程を通った全てのウエーハについて間接的に保証することができるので、抜き取り検査よりも品質保証上も優れていると言える。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】銅汚染シリコンウエーハを洗浄液 (アンモニア-過酸化水素液 (SC-1 液)) で洗浄した場合のウエーハ洗浄バッチ数とウエーハ表面銅濃度と液中銅濃度の関係を示す説明図である。

(a) ウエーハの銅汚染濃度:  $1.34 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ 、(b) ウエーハの銅汚染濃度:  $1.97 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ 。

【図 2】銅汚染シリコンウエーハを洗浄液 (塩酸-過酸化水素液 (SC-2 液)) で洗浄した場合のウエーハ洗浄バッチ数とウエーハ表面銅濃度と液中銅濃度の関係を示す説明図である。

(a) ウエーハの銅汚染濃度:  $1.34 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ 、(b) ウエーハの銅汚染濃度:  $1.97 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ 。

【図 3】洗浄シリコンウエーハを金属汚染洗浄液で洗浄した場合のウエーハ表面金属濃度と液中金属濃度の関係を示す説明図である。

(a) アンモニア-過酸化水素液 (SC-1 液)、  
(b) 塩酸-過酸化水素液 (SC-2 液)。

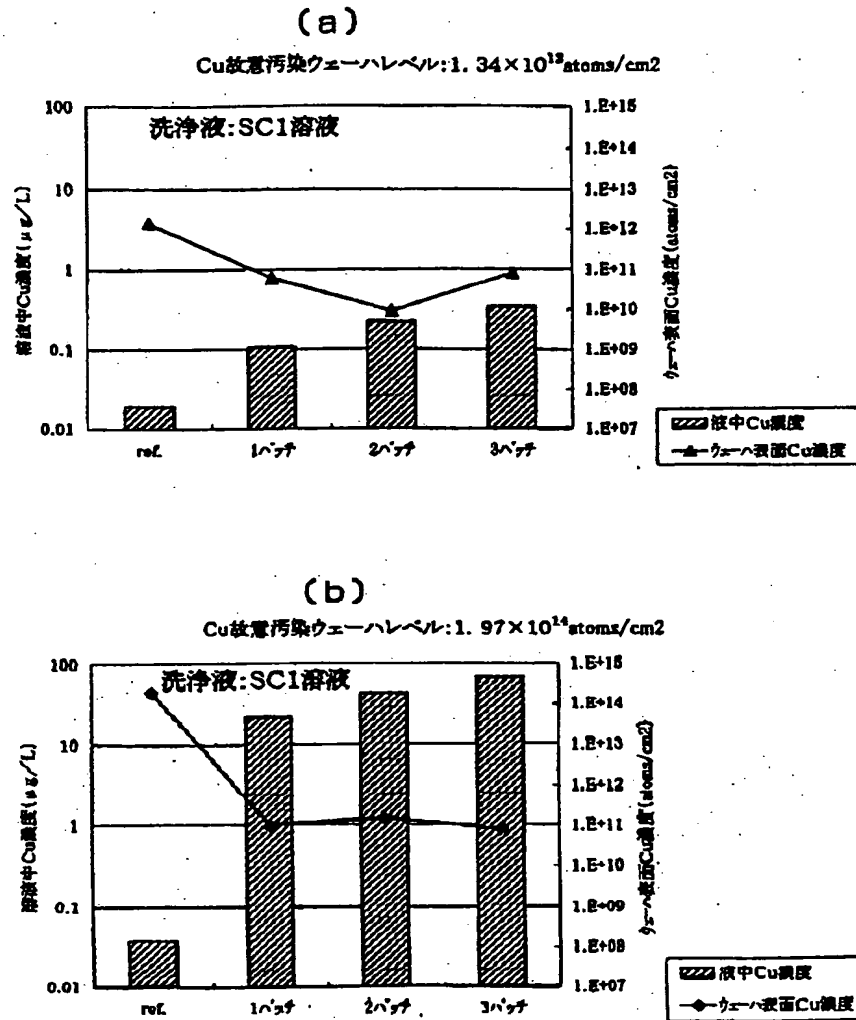
【図 4】本発明の半導体ウエーハの金属モニタリング装置の一例を示す概略図である。

#### 【符号の説明】

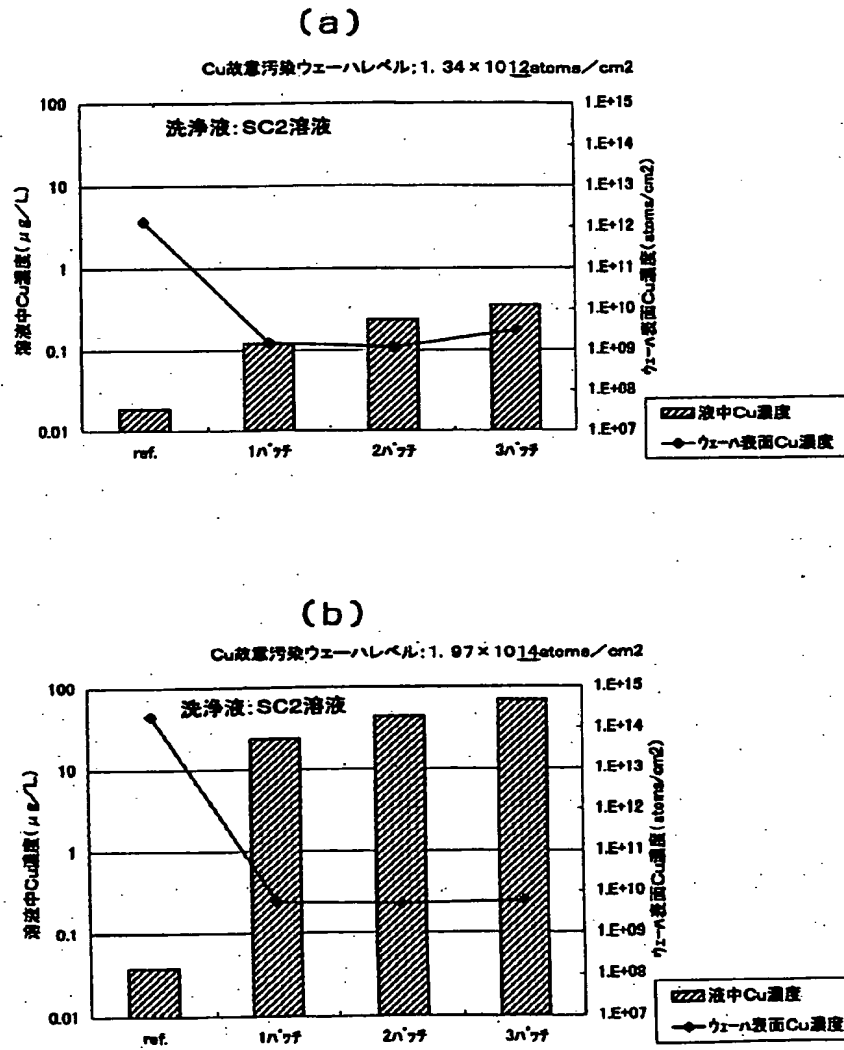
1…金属モニタリング装置、 2…金属分析器、 3…記録装置、 4…サンプル供給ポンプ、 5…キャリア供給ポンプ、 6…試薬供給ポンプ、 7…コイル型反応器、 8…分光光度計、 9…制御装置 (判定装置)、 10…貯留槽、 11…浸漬洗浄槽、 12…オーバーフロー受け樋、 13…薬液供給装置、 14…循環ポンプ、 15…金属分離器、 17、18…制御ライン、 W…ウエーハ。



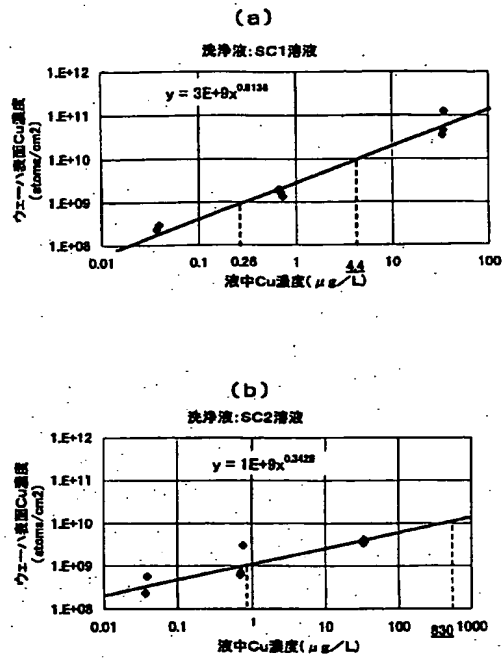
【図1】



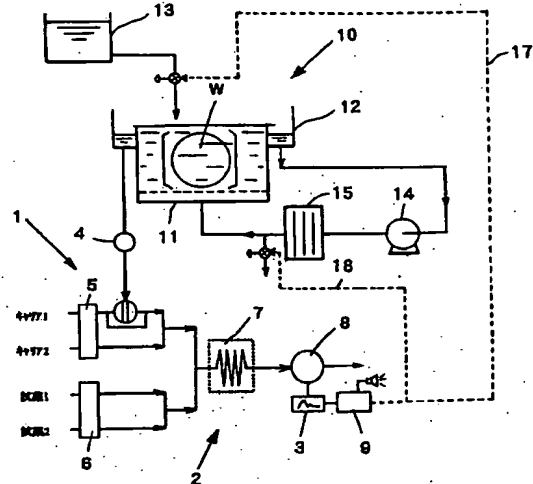
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 松岡 隆  
群馬県群馬郡群馬町保渡田2174番地1 三  
益半導体工業株式会社内

Fターム(参考) 5F043 BB27 DD30 EE23 EE24 EE28  
EE40 GG10